

陈 然,方祖凯,李 黎,等. *N*-苄氧羰基-氨基酸-噁霉灵的合成及杀菌活性[J]. 江苏农业科学,2016,44(10):185-188.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.10.048

N-苄氧羰基-氨基酸-噁霉灵的合成及杀菌活性

陈 然,方祖凯,李 黎,胡 奎,牛俊凡,李俊凯

(长江大学农学院,湖北荆州 434025)

摘要:为合成 *N*-苄氧羰基(Cbz)-氨基酸-噁霉灵,并测定新化合物的室内杀菌活性。采用 *N,N'*-环己基碳二亚胺(DCC)和[4-(*N,N*-二甲氨基)吡啶](DMAP)形成的脱水缩合体系,*N*-苄氧羰基氨基酸和噁霉灵发生缩合反应生成 13 个新化合物。采用菌丝生长速率法测定各化合物对小麦赤霉病菌(*Fusarium graminearum*)和棉花枯萎病菌(*F. oxysporum*)的杀菌活性。*N*-苄氧羰基-丙氨酸-噁霉灵、*N*-苄氧羰基-脯氨酸-噁霉灵、*N*-苄氧羰基-苯丙氨酸-噁霉灵、*N*-苄氧羰基-甲硫氨酸-噁霉灵对小麦赤霉病菌的抑制中浓度(EC₅₀)分别为 0.264、0.212、0.225、0.205 mmol/L,低于对照药剂噁霉灵的抑制中浓度(0.338 mmol/L);*N*-苄氧羰基-脯氨酸-噁霉灵、*N*-苄氧羰基-苯丙氨酸-噁霉灵、*N*-苄氧羰基-甲硫氨酸-噁霉灵对棉花枯萎病菌的抑制中浓度分别为 0.234、0.277、0.289 mmol/L,低于对照药剂噁霉灵的抑制中浓度(0.479 mmol/L)。合成的衍生物均保持了噁霉灵的生物活性,具有杂环、苯环或杂原子的氨基酸结构能够增加衍生物的活性。

关键词:*N*-苄氧羰基-氨基酸-噁霉灵;合成;杀菌活性;小麦赤霉病;棉花枯萎病

中图分类号:S482.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2016)10-0185-04

噁霉灵(hymexazol)是一种内吸性杀菌剂和植物生长调节剂^[1],主要用作拌种、拌土或随水灌溉。噁霉灵在植物体内经代谢可产生 2 种糖苷,被植物吸收后可提高作物的生理

活性,如促进植株生长、根分蘖、根毛增加、提高根的活性。在土壤中,噁霉灵可降解成毒性很低、对土壤中的微生物生态无影响、对环境安全的化合物^[2-4]。

氨基酸类农药可以作为除草剂^[5]、杀虫剂^[6]、杀菌剂^[7]和植物生长调节剂^[8]。由于氨基酸类农药化学结构选用了自然界本身存在的氨基酸结构,并且自然界存在着相应的可分解它们的微生物群,因此这类农药容易被分解而不易造成残留污染^[9],而且降解后的氨基酸还能作为植物生长营养剂,对农作物有较好的增产效果^[10]。氨基酸酯类农药是氨基

收稿日期:2015-09-10

基金项目:国家自然科学基金(编号:30971948;31371976)。

作者简介:陈 然(1990—),男,湖北洪湖人,硕士。E-mail:chang-dachenran@163.com。

通信作者:李俊凯,博士,教授,主要从事新农药开发与农药环境毒理研究。E-mail:junkaili@sina.com。

[2]刘广雷,韩文素,姚志刚,等. 新型杀虫剂氰氟虫脒作用机理及应用现状[J]. 河北农业科学,2010,14(8):61-63.

[3]单伟力,姜宜飞,王国联,等. 氰氟虫脒原药高效液相色谱分析[J]. 农药,2009,48(7):500-501.

[4]肖满开,唐学友,柏玉明. 24% 氰氟虫脒 SC 防治稻纵卷叶螟试验[J]. 农药,2008,47(8):604-606.

[5]杨春龙,龚国玘. 醚菊酯对几种农业害虫的毒力测定及药效试验[J]. 农药,1990,29(6):9-11.

[6]夏子余,倪合兵. 醚菊酯防治蔬菜小菜蛾的田间药效[J]. 安徽农学通报,2004,10(3):39.

[7]束兆林,方继朝,缪 康,等. 醚菊酯对水稻褐飞虱的控制效果及对稻田蜘蛛的安全性研究[J]. 江苏农业科学,2007(6):81-82.

[8]韩丽娟,顾中言,王 强,等. 农药复配与复配农药[M]. 南京:江苏科学技术出版社,1994:33-40.

[9]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 化学农药环境安全评价试验准则[S]. 1990.

[10]王 玺,贾京京,张一帆,等. 8 种水稻田常用杀虫剂对 2 种天敌蜘蛛的室内安全性评价[J]. 南京农业大学学报,2013,36(3):53-58.

[11]姜 辉,林荣华,刘 亮,等. 稻飞虱的危害及再猖獗机制[J]. 昆虫知识,2005,42(6):612-615.

[12]刘玉彬,包绍永,林 莉,等. 灰飞虱传毒特性研究初报[J]. 植物保护,1990,16(1):6-7.

[13]周国辉,温锦君,蔡德江,等. 呼肠孤病毒科斐济病毒属一新种:南方水稻黑条矮缩病毒[J]. 科学通报,2009,53(20):2500-2508.

[14]王彦华,李永平,陈 进,等. 褐飞虱对吡虫啉敏感性的时空变化及现实遗传力[J]. 中国水稻科学,2008,22(4):421-426.

[15]王彦华,王鸣华. 褐飞虱抗药性及再猖獗研究进展[J]. 农药,2006,45(4):227-230.

[16]王彦华,王 强,沈晋良,等. 褐飞虱抗药性研究现状[J]. 昆虫知识,2009,46(4):518-524.

[17]何秀玲. 害虫抗药性研究与治理状况概述[J]. 世界农药,2013,35(5):34-38.

[18]王彦华,陈 进,沈晋良,等. 防治褐飞虱的高毒农药替代药剂的室内筛选及交互抗性研究[J]. 中国水稻科学,2008,22(5):519-526.

[19]黄贤友,冯永斌,陈海波,等. 10% 醚菊酯 SC 对稻飞虱的防效及其安全性评价[J]. 上海农业科技,2013(5):115-116.

[20]袁永达,王冬生,王梅玉,等. 新药剂氰氟虫脒对稻纵卷叶螟的防治效果[J]. 安徽农业科学,2009,37(17):8047-8048.

[21]刘 刚. 浙江省植物保护检疫局通报 2011 年水稻主要害虫抗药性监测结果[J]. 农药市场信息,2012(1):51.

酸类农药之一。Boesenberg 等报道了一些分子结构中含卤代芳环且具有除草活性的氨基酸酯类衍生物,如 *N*-苄氧羰基-苯并咪唑基氨基酸酯、苯并咪唑基氨基酸酯等^[11]。Chen 等合成了一系列含氮芥、磷、硫及苯环的氨基酸酯类衍生物,发现其具有良好的除草和杀菌活性^[12]。

研究表明,将活性农药分子与氨基酸进行耦合,不仅可以

得到具有一定活性的新化合物,而且还可以大大改善农药的传导性^[13]。基于氨基酸类农药的优点以及咪霉灵的结构特点,笔者将咪霉灵和不同种类的氨基酸进行拼接,合成一系列未见文献报道的 *N*-苄氧羰基-氨基酸-咪霉灵,以期为提高咪霉灵的杀菌活性,并扩大咪霉灵的杀菌谱提供理论指导。化合物合成路线见图 1。

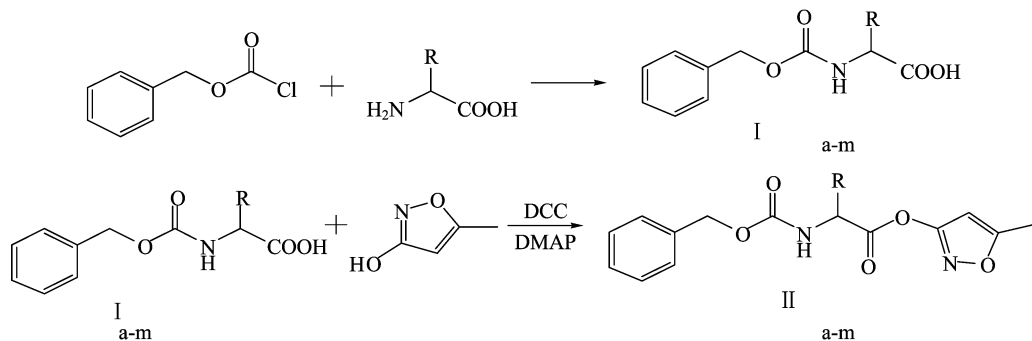


图1 *N*-苄氧羰基-氨基酸-咪霉灵化合物的合成路线

1 材料与方法

1.1 供试材料

小麦赤霉病菌 (*Fusarium graminearum*) ; 棉花枯萎病菌 (*F. oxysporum*) , 均由长江大学农学院病理研究室提供。

97% 咪霉灵原药, 淄博德博贸易有限公司; 95% 氯甲酸苄酯 (Cbz-Cl) 、*N,N'*-环己基碳二亚胺、4-(*N,N*-二甲基)吡啶等试剂为市售分析纯; *L*-甘氨酸 (Gly) 、*L*-丙氨酸 (Ala) 、*L*-缬氨酸 (Val) 、*L*-亮氨酸 (Leu) 、*L*-异亮氨酸 (Ile) 、*L*-脯氨酸 (Pro) 、*L*-苯丙氨酸 (Phe) 、*L*-色氨酸 (Trp) 、*L*-甲硫氨酸 (Met) 、*L*-苏氨酸 (Thr) 、*L*-丝氨酸 (Ser) 、*L*-酪氨酸 (Tyr) 、*L*-组氨酸 (His) 等氨基酸为市售生化试剂。

LABOROTA4003 型旋转蒸发仪 (德国) 、Bruker600 型核磁共振仪 (德国) 、WRR 熔点测定仪 (上海精密科学仪器有限公司) 、EA3000 元素分析仪 (意大利利曼有限公司) 、ZF-2 型三用紫外分析仪 (上海市安亭电子仪器厂) 、85-2 型恒温磁力搅拌器 (上海司乐仪器有限公司) 、SPX-80-II 型生化培养箱 (上海跃进医疗器械有限公司) 。

1.2 化合物的合成

1.2.1 *N*-Cbz-氨基酸的合成通法^[14] 称取 0.05 mol 氨基酸和 0.05 mol (5.3 g) 无水碳酸钠于 250 mL 圆底烧瓶中, 加入 200 mL 水溶解。冷却至 -5℃, 缓慢滴入 0.06 mol (10.235 g) 氯甲酸苄酯, 滴加完毕后缓慢升温至室温, 反应 5 h。反应体系用乙醚洗涤 (60 mL), 弃乙醚层; 水相用 6 mol/L 的盐酸调 pH 值至 1, 然后用乙酸乙酯萃取 (90 mL), 饱和氯化钠水溶液洗涤 (40 mL) 有机相至中性, 加入无水硫酸钠干燥, 过滤浓缩得粗品。用乙醚: 甲苯 (1:1) 溶解粗品, 石油醚重结晶得目标产物 I a-m。

1.2.2 *N*-Cbz-氨基酸-咪霉灵的合成通法 参考文献 [15-17] 方法。称取 0.03 mol *N*-苄氧羰基-氨基酸 (I) 于 150 mL 圆底烧瓶中, 加入 50 mL 乙腈, 待完全溶解后, 分别加入 0.035 mol (3.470 g) 咪霉灵和 0.35 g 4-(*N,N*-二甲基)吡啶, 充分溶解后冷却至 -5℃。称取 0.035 mol

(7.222 g) *N,N'*-环己基碳二亚胺于烧杯中, 加入 50 mL 乙腈溶解, 冰浴条件下缓慢滴入上述烧瓶中, 冰浴下搅拌 1 h 后缓慢升温至室温, 薄层色谱, 跟踪至反应结束。过滤、浓缩, 柱层析纯化得目标产物 II a-m。

1.3 杀菌活性测定

采用菌丝生长速率抑制法^[18], 以咪霉灵为对照药剂, 测定目标化合物对小麦赤霉病菌和棉花枯萎病菌的室内杀菌活性。将供试药液配制成 0.1~1.6 mmol/L 之间的梯度浓度, 设 3 次平行试验。小麦赤霉病菌培养 54 h、棉花枯萎病菌培养 70 h 后, 采用十字交叉法测定各药剂处理和空白对照的菌落直径, 取平均值后, 按公式 (1) 计算各药剂对病原菌的生长抑制率, 将菌丝生长抑制率换算成抑制概率值 *Y*, 药剂浓度换算成浓度对数 *X*。按浓度对数与概率值回归法求得不同化合物对小麦赤霉病菌和棉花枯萎病菌的毒力公式 $y = a + bx$, 并由毒力公式计算各药剂抑制中浓度 (EC₅₀)。

抑制生长率 = $\frac{\text{空白对照组菌落直径} - \text{药剂处理组菌落直径}}{\text{空白对照组菌落直径} - \text{打孔器内径}} \times 100\%$ (1)

2 结果与分析

2.1 结构鉴定

化合物的理化性质和元素分析数据见表 1, 核磁共振氢谱数据见表 2。

2.2 杀菌活性

从表 3 可知, 目标化合物对这 2 种供试病原菌均有很好的活性, 部分化合物与咪霉灵的活性相近。不同的氨基酸结构对衍生物的活性影响有差异, 其中, 氯甲酸苄酯保护的丙氨酸 (IIb)、脯氨酸 (II f)、苯丙氨酸 (II g) 和甲硫氨酸 (II i) 与咪霉灵的耦合物, 对小麦赤霉病菌的活性均显著高于咪霉灵本身; 氯甲酸苄酯保护的脯氨酸 (II f)、苯丙氨酸 (II g) 和甲硫氨酸 (II i) 与咪霉灵的耦合物对棉花枯萎病菌的活性均高于咪霉灵。

3 结论与讨论

本研究以咪霉灵和氨基酸为原料, 采用 *N,N'*-环己基碳

表 1 目标化合物的理化性质及元素分析数据

化合物	取代基	物态	元素分析实际值(计算值)(%)		
			C	H	O
Ⅱ _a	H	无色黏稠液体	58.22(57.93)	4.99(4.86)	28.23(27.56)
Ⅱ _b	CH ₃	黄色黏稠液体	60.24(59.21)	5.11(5.30)	27.21(26.29)
Ⅱ _c	CH(CH ₃) ₂	淡黄色粉末	62.09(61.44)	6.00(6.07)	25.38(24.07)
Ⅱ _d	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂	无色黏稠液体	63.48(62.42)	6.99(6.40)	23.59(23.10)
Ⅱ _e	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	无色黏稠液体	65.14(62.42)	6.19(6.40)	22.37(23.10)
Ⅱ _f	(CH ₂) ₂ CH	淡黄色黏稠液体	62.23(61.81)	5.88(5.49)	25.32(24.22)
Ⅱ _g	CH ₂ (C ₆ H ₅)	无色油状液体	66.69(66.31)	5.67(5.30)	22.19(21.03)
Ⅱ _h	(C ₈ H ₇ N)CH ₂	淡黄色黏稠液体	66.85(65.86)	5.29(5.05)	20.31(19.07)
Ⅱ _i	(CH ₂) ₂ SCH ₃	淡黄色油状液体	58.09(56.03)	6.01(5.53)	22.34(21.95)
Ⅱ _j	CH ₃ CH(OH)	无色黏稠液体	57.29(56.25)	5.21(5.04)	31.07(29.97)
Ⅱ _k	CH ₂ OH	无色黏稠液体	56.24(57.48)	5.55(5.43)	29.14(28.71)
Ⅱ _l	CH ₂ (C ₆ H ₄)OH	淡黄色黏稠液体	63.99(63.63)	4.97(5.09)	22.19(24.22)
Ⅱ _m	(C ₃ H ₄ N ₂)CH ₂	无色黏稠液体	54.97(58.37)	5.13(4.90)	21.88(21.60)

表 2 化合物的核磁共振氢谱数据

化合物	¹ H NMR, (600 MHz, CDCl ₃), δ
Ⅱ _a	2.48(d, ³ H, CH ₃ - 异噁唑啉)、3.99(d, ² H, —CH ₂ —)、5.56(s, ² H, —CH ₂ —)、6.49(d, ¹ H, —CH=, 异噁唑啉)、7.07 ~ 7.38(m, ⁵ H, —C ₆ H ₅)、9.27(s, ¹ H, —NH—)
Ⅱ _b	1.19(d, ³ H, —CH ₃)、2.55(d, ³ H, CH ₃ - 异噁唑啉)、4.47(m, ¹ H, CH)、5.20(s, ² H, —CH ₂ —)、6.11(d, ¹ H, —CH=, 异噁唑啉)、7.21 ~ 7.54(m, ⁵ H, —C ₆ H ₅)、7.09(s, ¹ H, —NH—)
Ⅱ _c	0.92(t, ³ H, —CH ₃)、0.99(d, ³ H, —CH ₃)、2.19(d, ³ H, CH ₃ - 异噁唑啉)、3.18(m, ¹ H, CH)、4.39(m, ¹ H, CH)、5.47(s, ² H, —CH ₂ —)、6.39(d, ¹ H, —CH=, 异噁唑啉)、7.39 ~ 7.61(m, ⁵ H, —C ₆ H ₅)、8.59(s, ¹ H, —NH—)
Ⅱ _d	0.99(d, ³ H, —CH ₃)、1.07(d, ³ H, —CH ₃)、1.70(t, ² H, —CH ₂ —)、1.94(m, ¹ H, CH)、2.51(d, ³ H, CH ₃ - 异噁唑啉)、4.61(m, ¹ H, CH)、5.29(s, ² H, —CH ₂ —)、6.57(d, ¹ H, —CH=, 异噁唑啉)、7.11 ~ 7.30(m, ⁵ H, —C ₆ H ₅)、9.27(s, ¹ H, —NH—)
Ⅱ _e	0.89(t, ³ H, —CH ₃)、1.02(d, ³ H, —CH ₃)、1.13(m, ² H, —CH ₂ —)、2.30(s, ³ H, CH ₃ - 异噁唑啉)、3.11(m, ¹ H, CH)、4.61(d, ¹ H, CH)、5.54(s, ² H, —CH ₂ —)、6.32(s, ¹ H, —CH=, 异噁唑啉)、7.48 ~ 7.71(m, ⁵ H, —C ₆ H ₅)、10.03(s, ¹ H, —NH—)
Ⅱ _f	1.42 ~ 1.55(m, ² H, —CH ₂ —, 吡咯烷)、1.66 ~ 1.89(m, ² H, —CH ₂ —, 吡咯烷)、2.29(s, ³ H, CH ₃ - 异噁唑啉)、3.31(t, ² H, —CH ₂ —, 吡咯烷)、4.11(m, ¹ H, CH, 吡咯烷)、5.49(s, ² H, —CH ₂ —)、6.09(s, ¹ H, —CH=, 异噁唑啉)、7.02 ~ 7.34(m, ⁵ H, —C ₆ H ₅)
Ⅱ _g	2.48(s, ³ H, CH ₃ - 异噁唑啉)、3.00(d, ² H, —CH ₂ —)、4.96(t, ¹ H, CH)、5.69(s, ² H, —CH ₂ —)、6.17(s, ¹ H, —CH=, 异噁唑啉)、7.07 ~ 7.61(m, 10H, —C ₆ H ₅ , —C ₆ H ₅)、8.59(s, ¹ H, —NH—)
Ⅱ _h	2.19(d, ³ H, CH ₃ - 异噁唑啉)、2.79 ~ 2.91(d, ² H, —CH ₂ —)、4.77(t, ¹ H, CH)、5.13(s, ² H, —CH ₂ —)、6.37(s, ¹ H, —CH=, 异噁唑啉)、6.84 ~ 7.52(m, ⁵ H, 吡啶)、7.37 ~ 7.59(m, ⁵ H, —C ₆ H ₅)、8.14(d, ¹ H, —NH—)、11.24(d, ¹ H, NH, 吡啶)
Ⅱ _i	2.15(s, ³ H, CH ₃ —S—)、2.19(m, ² H, —CH ₂ —)、2.24(s, ³ H, CH ₃ - 异噁唑啉)、2.58(t, ² H, —CH ₂ —)、4.50(t, ¹ H, CH)、5.21(s, ² H, —CH ₂ —)、6.67(s, ¹ H, —CH=, 异噁唑啉)、7.02 ~ 7.34(m, ⁵ H, —C ₆ H ₅)、8.55(s, ¹ H, —NH—)
Ⅱ _j	2.46(s, ³ H, CH ₃ - 异噁唑啉)、3.97 ~ 4.28(m, ² H, —CH ₂ —)、4.64(t, ¹ H, CH)、5.14(s, ² H, —CH ₂ —)、6.44(s, ¹ H, —CH=, 异噁唑啉)、7.06 ~ 7.37(m, ⁵ H, —C ₆ H ₅)、9.02(s, ¹ H, —NH—)、11.39(s, ¹ H, CH ₂ —OH)
Ⅱ _k	1.29(d, ³ H, —CH ₃)、2.24(d, ³ H, CH ₃ - 异噁唑啉)、4.49(d, ¹ H, CH)、4.72(d, ¹ H, CH)、5.39(s, ² H, —CH ₂ —)、6.07(s, ¹ H, —CH=, 异噁唑啉)、7.11 ~ 7.38(m, ⁵ H, —C ₆ H ₅)、8.39(s, ¹ H, —NH—)、10.24(s, ¹ H, CH—OH)
Ⅱ _l	2.28(s, ³ H, CH ₃ - 异噁唑啉)、2.87 ~ 3.19(d, ² H, —CH ₂ —)、5.04(t, ¹ H, CH)、5.42(s, ² H, —CH ₂ —)、6.12(s, ¹ H, —CH=, 异噁唑啉)、6.37(s, ¹ H, OH, —C ₆ H ₄ —OH)、6.59 ~ 7.02(m, ⁴ H, —C ₆ H ₄ —OH)、7.19 ~ 7.51(m, ⁵ H, —C ₆ H ₅)、8.04(s, ¹ H, —NH—)
Ⅱ _m	2.39(d, ³ H, CH ₃ - 异噁唑啉)、2.99 ~ 3.11(d, ² H, —CH ₂ —)、4.91(t, ¹ H, —CH)、5.41(s, ² H, —CH ₂ —)、6.25(d, ¹ H, —CH=, 异噁唑啉)、6.91(s, ¹ H, —CH=, 咪唑)、7.32(s, ¹ H, —CH=, 咪唑)、7.11 ~ 7.59(m, ⁵ H, —C ₆ H ₅)、8.19(s, ¹ H, —NH—)、12.95(d, ¹ H, —NH—, 咪唑)

二亚胺脱水缩合衍生合成的方法,合成了 13 个未见报道的 *N*-苄氧羰基-氨基酸-噁霉灵,所有化合物的结构均通过核磁共振氢谱和元素分析的确证,该反应条件温和,产物纯化处理简单。初步的生物活性测定结果表明,目标化合物不仅保留了噁霉灵原有的杀菌活性,而且接入不同氨基酸的结构对衍生物活性影响存在差异,其中含杂环、苯环或杂原子的脯氨酸、苯丙氨酸和甲硫氨酸的衍生物活性优于其他氨基酸衍

生物。氨基酸是自然界的重要物质,具有重要的生理功能^[19],其本身具有杀虫、杀菌和促进植物生长的作用^[20-21]。另外,在细胞膜上存在大量氨基酸的转运载体^[22],这些载体协助氨基酸进入细胞,并能增加氨基酸在生物体内的运转。农药分子与氨基酸基团耦合后,如果没有屏蔽氨基酸与其载体的结合部位,在一定程度上仍然可以与其载体结合,从而增加生物体对耦合物的吸收,并有可能改善耦合物在生物体内

表 3 目标化合物对小麦赤霉病菌和棉花枯萎病菌的杀菌活性

化合物	小麦赤霉病菌			棉花枯萎病菌		
	回归方程	相关系数	抑制中浓度 (mmol/L)	回归方程	相关系数	抑制中浓度 (mmol/L)
Ⅱ _a	$y=0.974\ 6x+5.3813$	0.991 9	0.406	$y=0.955\ 8x+5.299\ 1$	0.992 8	0.486
Ⅱ _b	$y=1.029\ 5x+5.5955$	0.998 7	0.264	$y=0.896\ 9x+5.299\ 2$	0.997 3	0.464
Ⅱ _c	$y=1.205\ 7x+5.5379$	0.997 4	0.358	$y=0.863\ 4x+5.207\ 2$	0.996 7	0.576
Ⅱ _d	$y=0.928\ 1x+5.4865$	0.994 5	0.299	$y=0.952\ 1x+5.279\ 4$	0.995 8	0.509
Ⅱ _e	$y=1.052\ 4x+5.1752$	0.999 4	0.682	$y=0.721\ 6x+5.088\ 7$	0.993 6	0.753
Ⅱ _f	$y=1.309\ 4x+5.8814$	0.998 2	0.212	$y=0.922\ 4x+5.582\ 5$	0.994 3	0.234
Ⅱ _g	$y=1.172\ 9x+5.7607$	0.999 6	0.225	$y=0.899\ 2x+5.501\ 4$	0.995 4	0.277
Ⅱ _h	$y=0.956\ 2x+5.4554$	0.991 6	0.334	$y=0.910\ 3x+5.363\ 8$	0.994 3	0.398
Ⅱ _i	$y=1.122\ 1x+5.7713$	0.998 2	0.205	$y=0.944\ 6x+5.508\ 1$	0.995 4	0.289
Ⅱ _j	$y=0.952\ 1x+5.3925$	0.991 4	0.387	$y=0.961\ 6x+5.290\ 1$	0.996 4	0.499
Ⅱ _k	$y=0.949\ 5x+5.3687$	0.991 9	0.409	$y=0.938\ 4x+5.262\ 8$	0.995 6	0.525
Ⅱ _l	$y=0.939\ 6x+5.4505$	0.986 7	0.332	$y=0.922\ 8x+5.333\ 9$	0.994 9	0.434
Ⅱ _m	$y=0.933\ 6x+5.4540$	0.993 1	0.326	$y=0.938\ 5x+5.361\ 1$	0.994 7	0.412
噁霉灵	$y=0.933\ 9x+5.4400$	0.996 5	0.338	$y=0.944\ 4x+5.302\ 0$	0.997 7	0.479

的传导,从而提高耦合物的杀菌活性。

Xu 等将谷氨酸与拌种灵耦合后,施用于烟草植株的中部叶片,在植株顶端和根部都检测到了该衍生物,且在植株顶端有一定的积累性,说明拌种灵与谷氨酸耦合后传导性得到了改善^[23]。本试验合成的噁霉灵-氨基酸衍生物在植物体内是否具有类似的传导性,以及传导性与氨基酸种类之间是否具有相关性,有待进一步研究。

参考文献:

[1] 宋宝安,黄 剑. 噁霉灵合成进展[J]. 农药,2001,40(4):13-14.

[2] 朱卫刚,胡伟群,陈 杰. 精甲霜灵和噁霉灵复配对辣椒猝倒病的联合毒力[J]. 农药,2010,49(12):920-921.

[3] 张会春. 无公害农药噁霉灵的应用[J]. 云南农业科技,2006(1):45-46.

[4] 杨长成,庄敬华,高增贵,等. 噁霉灵与多菌灵对甜瓜枯萎病的防治效果[J]. 北方园艺,2010(7):151-153.

[5] 汤家芳. *N*-(膦羧基)- α -甘氨酸的合成与应用[J]. 氨基酸杂志,1994,16(4):35-43.

[6] Tsushima T, Ishihara S. *S*-difluoromethylhomocysteines, preparation process, and insecticidal compositions; US, EP0367033[P]. 1992-11-24.

[7] 汤家芳,周九元,刘芝兰,等. 活性氨基酸农药[J]. 氨基酸和生物资源,1996,18(4):44-50.

[8] 曲文章. 关于增甘膦对甜菜催熟增糖效果的研究[J]. 东北农业大学学报,1978(3):57-63.

[9] 刘建超,贺红武,冯新民. 化学农药的发展方向——绿色化学农药[J]. 农药,2005,44(1):1-3.

[10] 赵 健,曲文岩,林德杰,等. α -氨基酸在农药合成中的应用[J]. 农药学报,2010,12(4):371-382.

[11] Boesenberg H, Mildenerger H, Bauer K, et al. Benzoxazolyl and benzothiazolyl-amino acids, their preparation-and their use in the preservation of plants; US, EP19850106199[P]. 1984-05-29.

[12] Chen R Y, Wang H L, Zhong J. Synthesis and properties of novel amino acid linked phosphoryl nitrogen mustard derivatives[J].

Heteroatom Chemistry,1994,5(5/6):497-501.

[13] Jiang D X, Lu X L, Hu S. A new derivative of fipronil: effect of adding a glycyl group to the 5-amino of pyrazole on phloem mobility and insecticidal activity[J]. Pesticide Biochemistry and Physiology,2009,95(3):126-130.

[14] Chamberlin J W. Use of the 3,5-dimethoxybenzyloxycarbonyl group as a photosensitive *N*-protecting group[J]. The Journal of Organic Chemistry,1966,31(5):1658-1660.

[15] Hartmann P, Collet A, Viguier M. Synthesis and characterization of model fluoroacylated poly(ethylene oxide)[J]. Journal of Fluorine Chemistry,1999,95(1):145-151.

[16] 薄采颖,毕良武,王玉民,等. DCC 及其在有机合成中的应用[J]. 化工时刊,2007,21(10):4-6.

[17] Seebacher W, Brun B, Kaiser M, et al. Synthesis and evaluation of the antitrypanosomal and antiparasitic activities of new-4-amino-bicyclo[2,2,2]octane, derivatives[J]. European Journal of Medicinal Chemistry,2005,40(9):888-896.

[18] 孙家隆,慕 卫. 农药学实验技术与指导[M]. 北京:化学工业出版社,2009.

[19] Hughes A B. Amino acids, peptides and proteins in organic chemistry, analysis and function of amino acids and peptides[M]. Weinheim: Wiley-VCH,2013.

[20] 陶仲侃,黎植昌. 迅速发展的氨基酸类农药[J]. 化学通报,1984,47(3):43-45.

[21] 杜 娟,申 磊,孙艳香. 氨基酸对 NaCl 胁迫下棉苗生理性状及脯氨酸含量的影响[J]. 江苏农业科学,2014,42(7):99-102.

[22] Saier M H Jr. Families of transmembrane transporters selective for amino acids and their derivatives[J]. Microbiology,2000,146(8):1775-1795.

[23] Xu H H, Li J K, Tan T F, et al. The synthesis, movement into soybean cells and phloem mobility of amino acid derivatives of the fungicide seedvax (2-amino-4-methyl-5-carboxanilodithiazole)[C]. 11th IUPAC International Congress of Pesticide Chemistry, 2006:27.